

整理番号 = 9 9 4 0 4 9

提出日 平成 11 年 6 月 23 日
特願平11-177517 頁: 1/ 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 994049

【提出日】 平成11年 6月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08B 11/00

C08J 3/24

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高
崎研究所内

【氏名】 吉井 文男

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高
崎研究所内

【氏名】 久米 民和

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1-323

【氏名】 村上 賢

【特許出願人】

【識別番号】 000004097

【氏名又は名称】 日本原子力研究所

【代表者】 松浦 祥次郎

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 児島 章郎

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

整理番号 = 994049

提出日 平成 11 年 6 月 23 日
特願平11-177517 頁： 2/ 2

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自己架橋型アルキルセルロース誘導体、及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料アルキルセルロース誘導体（アルキルの炭素数は1～3であり、アルキルにはヒドロキシ基又はカルボキシル基が置換していてもよい。）100重量部及び水5～2,000重量部からなる混合物に放射線を照射することを特徴とする自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項2】 原料アルキルセルロース誘導体がグルコース単位当たり少なくとも一つのヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項3】 原料アルキルセルロース誘導体のヒドロキシル基及びカルボキシル基の合計の20%以上がアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩であることを特徴とする請求項1記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項4】 原料アルキルセルロース誘導体の平均重合度が10～2,000であり、平均エーテル化度が0.5以上であることを特徴とする請求項1記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項5】 ゲル分率が0.1%以上であることを特徴とする請求項1記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項6】 放射線の照射量がγ線換算0.1kGy以上であることを特徴とする請求項1記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項7】 生成物をさらに乾燥することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法により得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体。

【請求項9】 自己架橋型アルキルセルロース誘導体の乾燥品0.2gを、セルラーゼ0.5重量%を含有する酢酸水溶液（pH4.5の緩衝液）10mlに

加えて8時間静置後の生分解率が50%以上であることを特徴とする請求項8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体。

【請求項10】 蒸留水使用時の吸水率が自重に対して30重量倍以上であることを特徴とする請求項8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体。

【請求項11】 得られた状態のゲルの圧壊強度が100g/cm²以上であることを特徴とする請求項8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルキルセルロース誘導体と水の混合物に放射線を照射して自己架橋させた自己架橋型アルキルセルロース誘導体、又はさらに生分解性を有する自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法、及び該方法により得られた新規な自己架橋型アルキルセルロース誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩類等は、塗料、接着剤、コーティング剤、パップ剤、ソフトクリームなどの水性組成物や、土木分野における地盤改質剤、農園芸分野における土壤改良剤、保水剤、コーティング剤等として使用されている。

特開平10-324701号公報には、ヒアルロン酸、アルギン酸、CMC等を化学的に分子内又は分子間で自己架橋(架橋剤を使用しない架橋をいう。)させたカルボキシ多糖類が開示されている。この方法では、カルボキシ多糖類の持つカルボキシル基とヒドロキシル基を、触媒の存在下に分子内又は分子間で脱水してエステル結合を生成させることにより、自己架橋を生じる。しかしながら、この方法は放射線による架橋ではなく、原料の複雑な調製が必要であったり、脱水触媒が必要である。

特開平8-89796号公報や特開平8-196901号公報には、カルボキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルでんぶん等をアミノ酸類により化学的に架橋させた吸水性樹脂が開示されている。しかしながら、この方法は放射線

による架橋ではなく、原料の複雑な調製が必要であったり、高価な架橋剤が必要である。

一般に、水溶性高分子は架橋剤や放射線などにより架橋し、高吸水性樹脂あるいはゲル化物（単にゲルという。）として使用されている。特にアクリル酸類は紙おむつ用等の吸収剤として使用されている。しかし、ポリアクリル酸は生分解性が殆ど無く廃棄した場合に問題を生じる。また、土木分野等、屋外で使用する場合には、使用後の吸水性樹脂やゲルの生分解性が要求されている。

一方、水溶性高分子であるCMCはセルラーゼなどの酵素により生分解性を示すことが知られているが、CMC単独に放射線を照射しても、CMCの分解が優先して生じるので、有効な架橋がじないという問題があった。

特公昭47-17965号公報には、CMCをエピクロルヒドリンと反応させて、架橋体を得ることが示されているが、吸水性が低く、更に安全性の面で問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、自己架橋型のアルキルセルロース誘導体の放射線照射による製造方法、及び該製造方法により得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体、及び更には生分解性の自己架橋型アルキルセルロース誘導体、更には吸水性に優れた自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、CMC等のアルキルセルロース誘導体の水溶液等に放射線を照射することにより、容易に自己架橋型のアルキルセルロース誘導体を製造することができることを見いだし、また原料、照射条件等により生分解性の物や高吸水性の物、更に生分解性で高吸水性の物も得られることを本発明を完成した。

【0005】

すなわち、本発明の第1は、原料アルキルセルロース誘導体（アルキルの炭素数は1～3であり、アルキルにはヒドロキシ基又はカルボキシル基が置換してい

てもよい。) 100重量部及び水5~2,000重量部からなる混合物に放射線を照射することを特徴とする自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第2は、原料アルキルセルロース誘導体がグルコース単位当たり少なくとも一つのヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の第1に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第3は、原料アルキルセルロース誘導体のヒドロキシル基及びカルボキシル基の合計の20%以上がアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩であることを特徴とする本発明の第1に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第4は、原料アルキルセルロース誘導体の平均重合度が10~2,000であり、平均エーテル化度が0.5以上であることを特徴とする本発明の第1に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第5は、ゲル分率が0.1%以上であることを特徴とする本発明の第1に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第6は、放射線の照射量がγ線換算0.1kGy以上であることを特徴とする本発明の第1に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第7は、生成物をさらに乾燥することを特徴とする本発明の第1~6のいずれかに記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体の製造方法を提供する。

本発明の第8は、本発明の第1~7のいずれかに記載の製造方法により得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供する。

本発明の第9は、自己架橋型アルキルセルロース誘導体の乾燥品0.2gを、セルラーゼ0.5重量%を含有する酢酸水溶液(pH4.5の緩衝液)10mlに加えて8時間静置後の生分解率が50%以上であることを特徴とする本発明の第8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供する。

本発明の第10は、蒸留水使用時の吸水率が自重に対して30重量倍以上であることを特徴とする本発明の第8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供する。

本発明の第11は、得られた状態のゲルの圧壊強度が100g/cm²以上であることを特徴とする本発明の第8に記載の自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、原料として使用するアルキルセルロース誘導体は、カルボキシアルキルセルロース（A）、ヒドロキシアルキルセルロース（B）、アルキルセルロース（C）、又はこれらの混合物であり、これらはグルコース単位当たり少なくとも一つのヒドロキシ基又はカルボキシル基を有する。

【0007】

カルボキシアルキルセルロース（A）

本発明において、原料として使用するカルボキシアルキルセルロース（A）は、セルロースのヒドロキシル基の水素が、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基により置換されたものであり、好ましいカルボキシアルキルセルロース（A）は、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースである。

上記カルボキシアルキルセルロースは、カルボキシル基の20%以上、好ましくは40%以上がアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩である。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられ、好ましくはナトリウム塩である。

塩を形成する比率が上記範囲未満であると水と均一な混合物ないし水溶液が形成されにくくなる。塩を形成する比率の上限は特になく、100%塩を形成してもよい。

【0008】

ヒドロキシアルキルセルロース（B）

本発明において、原料として使用するヒドロキシアルキルセルロース（B）は

、セルロースのヒドロキシル基の水素に、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を反応させて得られるものであり、従って水素に置換する基がヒドロキシエチル ($-C_2H_4OH$) 基、ヒドロキシイソプロピル基 ($-C_3H_6OH$) 、ヒドロキシ-n-プロピル基 ($-C_3H_6OH$) であり、さらにはそのヒドロキシ末端にさらにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を1～10分子反応させて得られるポリオキシアルキレンエーテル置換基である。ヒドロキシアルキルセルロース (B) は、好ましくは、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースである。

上記ヒドロキシアルキルセルロース (B) は、ヒドロキシル基の20%以上、好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上がアルカリ金属塩である。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられ、好ましくはナトリウム塩である。

塩を形成する比率が上記範囲未満であると水と均一な混合物ないし水溶液が形成されにくくなる。塩を形成する比率の上限は特になく、100%塩を形成してもよい。

【0009】

アルキルセルロース (C)

本発明において、原料として使用するアルキルセルロース (C) は、セルロースのヒドロキシル基の水素が、メチル基、エチル基、プロピル基により一部置換されたものであり、好ましいアルキルセルロース (C) はメチルセルロースである。

上記アルキルセルロースは、アルキルエーテル化度が66%以下であり、好ましくは50%以下、さらに好ましくは33%以下である。

原料として使用するアルキルセルロース (C) は、残存するヒドロキシル基の40%以上、好ましくは50%以上がアルカリ金属塩である。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられ、好ましくはナトリウム塩である。

塩を形成する比率が上記範囲未満であると水と均一な混合物ないし水溶液が形成されにくくなる。塩を形成する比率の上限は特になく、100%塩を形成して

もよい。

【0010】

上記アルキルセルロース誘導体は、平均重合度には特に制限はないが、実用上例えば、10～2,000、好ましくは50～1,000、さらに好ましくは200～800程度である。

【0011】

また、アルキルセルロース誘導体の平均エーテル化度（セルロースのヒドロキシル基の水素を前記カルボキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はアルキル基で置換する置換度のことをいう。）は、例えば、0.5以上、好ましくは0.8以上、さらに好ましくは1.1以上であり、最大3である。

平均エーテル化度が0.5未満では、十分な架橋が起こらない。

【0012】

本発明において原料として使用されるアルキルセルロース誘導体は、公知の方法で製造したもの、特に市販品が使用できる。

【0013】

例えば、カルボキシアルキルセルロースは、慣用のスラリー法（高液倍率法）やニーダー法（低液倍率法）などの種々の方法、例えば、セルロースとアルカリとを反応させてアルカリセルロースを生成させる工程（マーセル化工程又はアルセル化工程）及び、アルカリセルロースとモノクロロ酢酸との反応によりカルボキシメチルセルロース、またはアクリル酸エステルとの反応後エステルの加水分解によりカルボキシエチルセルロースを生成させる工程（カルボキシアルキル化工程）とで構成された方法により製造できる。

【0014】

例えば、ヒドロキシアルキルセルロースは、セルロースのヒドロキシル基にアルキレンオキシドを反応させて得られ、ヒドロキシエチルセルロースはエチレンオキシドを、ヒドロキシプロピルセルロースはプロピレンオキシドを反応させて得られる。これらにさらにアルキレンオキシドを反応させたものを、使用することもできる。例えばエチルヒドロキシエチルセルロースはヒドロキシエチルセルロースにさらにエチレンオキシドを反応させたものである。

【0015】

例えば、アルキルセルロースは、前記アルカリセルロースとアルキルクロライド又はジアルキル硫酸との反応により製造できる。例えば、メチルセルロースはアルカリセルロースとメチルクロライド又はジメチル硫酸との反応により、エチルセルロースはアルカリセルロースとエチルクロライド又はジエチル硫酸との反応により製造される。

【0016】

セルロースとしては、種々の原料、例えば、木材パルプ、リンターパルプなどが使用できる。アルカリとしては、前記アルカリ金属（リチウム、カリウム、ナトリウムなど）、アンモニア、アミンなどが利用でき、通常、ナトリウムが使用され、通常、水酸化物又は水溶液として使用される。

マーセル化工程において、アルカリ（水酸化ナトリウムなど）の使用量は、通常、セルロース100重量部に対して30～80重量部、好ましくは40～75重量部程度の範囲から選択できる。なお、スラリー法において、アルカリ（水酸化ナトリウムなど）の使用量は、通常、セルロース100重量部に対して35～70重量部、好ましくは45～65重量部程度である。スラリー法では、セルロース濃度1～7重量%程度、ニーダー法では、セルロース濃度10～25重量%程度でマーセル化を行う場合が多い。また、マーセル化工程でのアルカリ濃度は、スラリー法、ニーダー法などにより異なるが、スラリー法では、通常、1～10重量%程度の水性媒体中で行うことができ、ニーダー法では、通常、濃度2～15重量%程度の水性媒体中で行うことができる。

マーセル化工程は、適当な溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、水、アルコール類（エタノール、イソプロパノールなど）、ケトン類（アセトン）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）などが例示できる。

このようにして生成したカルボキシアルキルセルロースは、脱液、洗浄して乾燥することにより精製できる。なお、必要であれば、反応終了後、粘度調整のため、過酸化水素、過酢酸などの過酸化物で処理してもよい。

【0017】

本発明において、放射線を照射する際の原料アルキルセルロース誘導体と水と混合比率は、アルキルセルロース誘導体100重量部に対して水5～2,000重量部である。

前記の如く、CMCのような原料アルキルセルロース誘導体は放射線により分解が優先するが、水の存在下では水から生じたヒドロキシラジカルが生成し、このラジカルを介して自己架橋が進行すると考えられる。

アルキルセルロース誘導体と水との混合状態は、アルキルセルロース誘導体が水分として含有する状態でも、ペースト状であっても、水溶液であってもよいが、できる限り均一な状態が好ましい。

水が上記範囲未満であると原料アルキルセルロース誘導体の分解が多くなり、上記範囲超であると架橋が起こりにくくなる。

【0018】

本発明で使用する水としては、市水、工業用水、脱気水、脱イオン水、ゲルろ過水、蒸留水等が挙げられ、好ましくは、酸素やイオンなどが含まれていないものである。

【0019】

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの γ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも該 γ 線とか電子加速器の使用による電子線照射処理が橋かけ構造導入には便利である。

【0020】

本発明において、照射する放射線の量は、吸水性樹脂を目的とする場合と、高強度のゲル化物を得る場合で異なり、さらに原料アルキルセルロース誘導体と水との混合比率によっても異なる。

吸水性樹脂を目的とする場合には、放射線の照射量が γ 線換算0.1～50kGyであり、好ましくは0.3～20kGyであり、さらに好ましくは0.5～10kGyである。放射線の照射量が上記範囲未満では架橋せず、吸水性が不充分となり、上記範囲超では架橋が進みすぎ、吸水性が不充分となる。

高強度のゲル化物を目的とする場合には、放射線の照射量が γ 線換算20～3

00 kGy であり、好ましくは 30 ~ 200 kGy であり、さらに好ましくは 50 ~ 100 kGy である。放射線の照射量が上記範囲未満ではゲルの強度、特に圧壊強度が弱くなり、上記範囲超では不経済となる。

【0021】

放射線照射は、酸素の非存在下に放射線を照射すると、効率よく（即ち、低放射線量で）架橋させることができる。酸素の存在下に放射線を照射すると、アルキルセルロース誘導体が酸化分解する比率が多くなるためである。

【0022】

上記のようにして得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体のゲル分率は、吸水性樹脂を目的とする場合には、0.1 ~ 50%、好ましくは 0.5 ~ 40%、さらに好ましくは 1 ~ 30% である。得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体のゲル分率が上記範囲未満では架橋が不充分となり、上記範囲超では架橋が進みすぎ、吸水性が不充分となる。

高強度のゲル化物を目的とする場合には、自己架橋型アルキルセルロース誘導体のゲル分率は、30%以上、好ましくは 50% 以上、さらに好ましくは 60% 以上であり、最大 100% である。自己架橋型アルキルセルロース誘導体のゲル分率が上記範囲未満ではゲル強度が不充分となる。

【0023】

なお、ゲル分率は、生成物を多量（例えば生成物の 10 ~ 100 倍）の蒸留水中に 48 時間浸漬した後、20 メッシュのステンレス金網でろ過した時の不溶分の割合であり、次式により求められる。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W_2 / W_1) \times 100$$

（ここで、W₁ は使用した原料アルキルセルロース誘導体の乾燥重量を表し、W₂ は架橋生成物を上記ろ過後の不溶分の乾燥重量を表す。）

【0024】

上記のようにして得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体の生分解性は、次のようにして測定される。

放射線照射処理後の生成物を乾燥させたもの 0.2 g を、生分解性に使用する酵素セルラーゼ 0.5 重量% を含有する 10 ml の酢酸水溶液（pH 4.5 の緩

衝液)に加え、40°C、静置下に0~8時間生分解を行い、経過時間と残存する自己架橋型アルキルセルロース誘導体の残存率を測定した。生分解率は100%—残存率%である。

吸水性樹脂を目的とする場合には、上記時間における生分解率は50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。100%分解までの時間数はエーテル化度、架橋度などを選択して調製される。

高強度のゲル化物を目的とする場合には、上記時間における生分解率は、40%以上、好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上である。100%分解までの時間数はエーテル化度、架橋度などを選択して調製される。

【0025】

本発明において、放射線照射処理後の自己架橋型アルキルセルロース誘導体は、乾燥して固体ないし粉体として使用することができる。

乾燥条件としては、特に限定されず、加熱、減圧等を使用する公知の方法により、所望の水分のものが得られる。

【0026】

本発明の自己架橋型アルキルセルロース誘導体は、原料としてのアルキルセルロース誘導体の特徴に加えて、吸水性、高ゲル強度、及び/又は生分解性等の特性を有するので、これらの特性を利用して、一般文献や従来の技術に記載された文献に挙げられている従来の用途の他に、それらの用途のさらに高性能が要求される分野、及び生理用品紙おむつ等に代表される吸水性樹脂に使用可能である。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

使用した原料カルボキシアルキルセルロース(ダイセル化学工業(株)製)は次のものである。

A: CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度73(mPa・s)、平均エーテル化度1.27

B: CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度161(mPa・s)、平均エ

一テル化度 2. 21

C : CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度168 (mPa・s)、平均エ

一テル化度 0. 86

D : CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度250 (mPa・s)、平均エ

一テル化度 1. 29

E : CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度3670 (mPa・s)、平均

エーテル化度 1. 22

F : CMC、10重量%水溶液の20°Cの粘度244 (mPa・s)、平均エ

一テル化度 1. 32

G : カルボキシエチルセルロース、10重量%水溶液の20°Cの粘度200 (mPa・s)、平均エーテル化度 1. 32

HPC1 : ヒドロキシプロピルセルロース、2重量%水溶液の20°Cの粘度150~400 (mPa・s)

HPC2 : ヒドロキシプロピルセルロース、2重量%水溶液の20°Cの粘度1,000~4,000 (mPa・s)

MC5 : メチルセルロース、2重量%水溶液の20°Cの粘度20~30 (mPa・s)

MC6 : メチルセルロース、2重量%水溶液の20°Cの粘度6,000~9,000 (mPa・s)

【0028】

[実施例1]

上記原料Fの各種濃度の水溶液にγ線を照射した。濃度はそれぞれ、5、10、20、30重量%である。

結果を図1に示す。図1の横軸は、線量 (Dose : 単位kGy) を示し、縦軸は照射後のCMCのゲル分率 (重量%) を示す。

【0029】

[実施例2]

上記原料A~Eの20重量%水溶液にγ線を照射した。

結果を図2に示す。図2の横軸は、線量 (Dose : 単位kGy) を示し、縦

軸は照射後のCMCのゲル分率（重量%）を示す。

【0030】

[実施例3]

上記原料Fの各種濃度の水溶液に γ 線を照射した。濃度はそれぞれ、5、10、20、30重量%である。照射後のCMCを乾燥した。乾燥品の吸水率を測定した。

結果を図3に示す。図3の横軸は、線量(Dose: 単位kGy)を示し、縦軸は照射後のCMCの乾燥ゲル1g当たりの吸収した水分(g)を示す。

【0031】

[実施例4]

上記原料Fの濃度20又は30重量%の水溶液に γ 線を20kGy照射した。照射後のCMCのセルラーゼによる生分解率を図4に示す。図4の横軸は、生分解性時間(時間)を示し、縦軸はCMCの残存率(%)を示す。生分解率は100%—残存率%である。

【0032】

[実施例5]

上記原料Gの20重量%濃度の水溶液に γ 線を照射した。

実施例1と同様に、線量が増加するにつれてゲル分率が増加した。

【0033】

[実施例6]

上記原料HPC1、HPC2、MC5、又はMC6の濃度30重量%水溶液に γ 線を各線量で照射した。

結果を図5に示す。図5の横軸は、線量(Dose: 単位kGy)を示し、縦軸は照射後のゲル分率(重量%)を示す。

HPC1及びHPC2では線量10～40kGyにピークがあり、有効に架橋が行われている。

一方、MC6を使用した場合には高線量側で架橋が生じ、低重合度のMC5ではより高線量側で架橋が生じる。

【0034】

[実施例7]

上記原料HPC1、HPC2の濃度40重量%水溶液に γ 線を各線量で照射した。

結果を図6に示す。図6の横軸は、線量(Dose: 単位kGy)を示し、縦軸は照射後のゲル分率(重量%)を示す。

この例では、濃度40重量%の水溶液の方が30重量%の水溶液よりも架橋度が高い。

【0035】**【発明の効果】**

本発明により、自己架橋型のアルキルセルロース誘導体が得られる。

原料アルキルセルロース誘導体の種類、照射時の水分比率、照射線量により、吸水性樹脂ないし高強度のゲル化物であり、さらに条件により生分解性のものが得られる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の実施例1における照射線量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【図2】

本発明の実施例2における照射線量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【図3】

本発明の実施例3における照射線量と乾燥品の吸水率の関係を示すグラフである。

【図4】

本発明の実施例4における生分解率の経時変化を示すグラフである。

【図5】

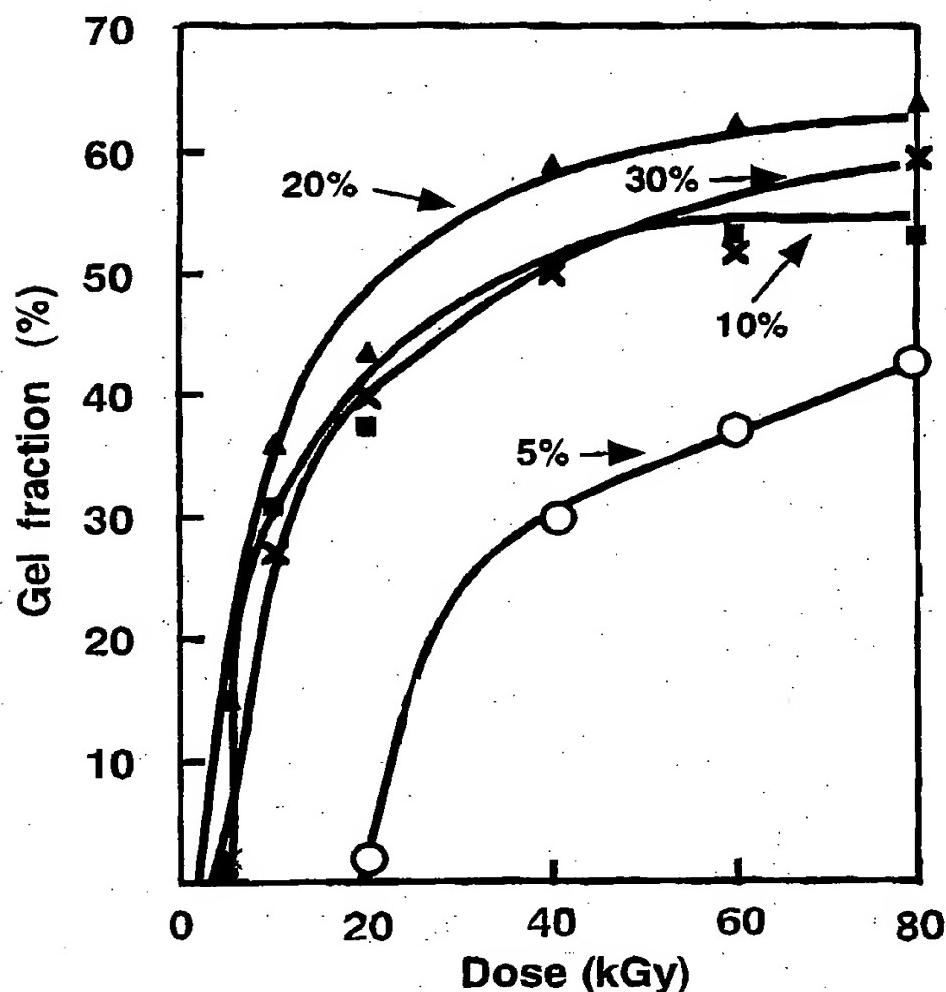
本発明の実施例5における照射線量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【図6】

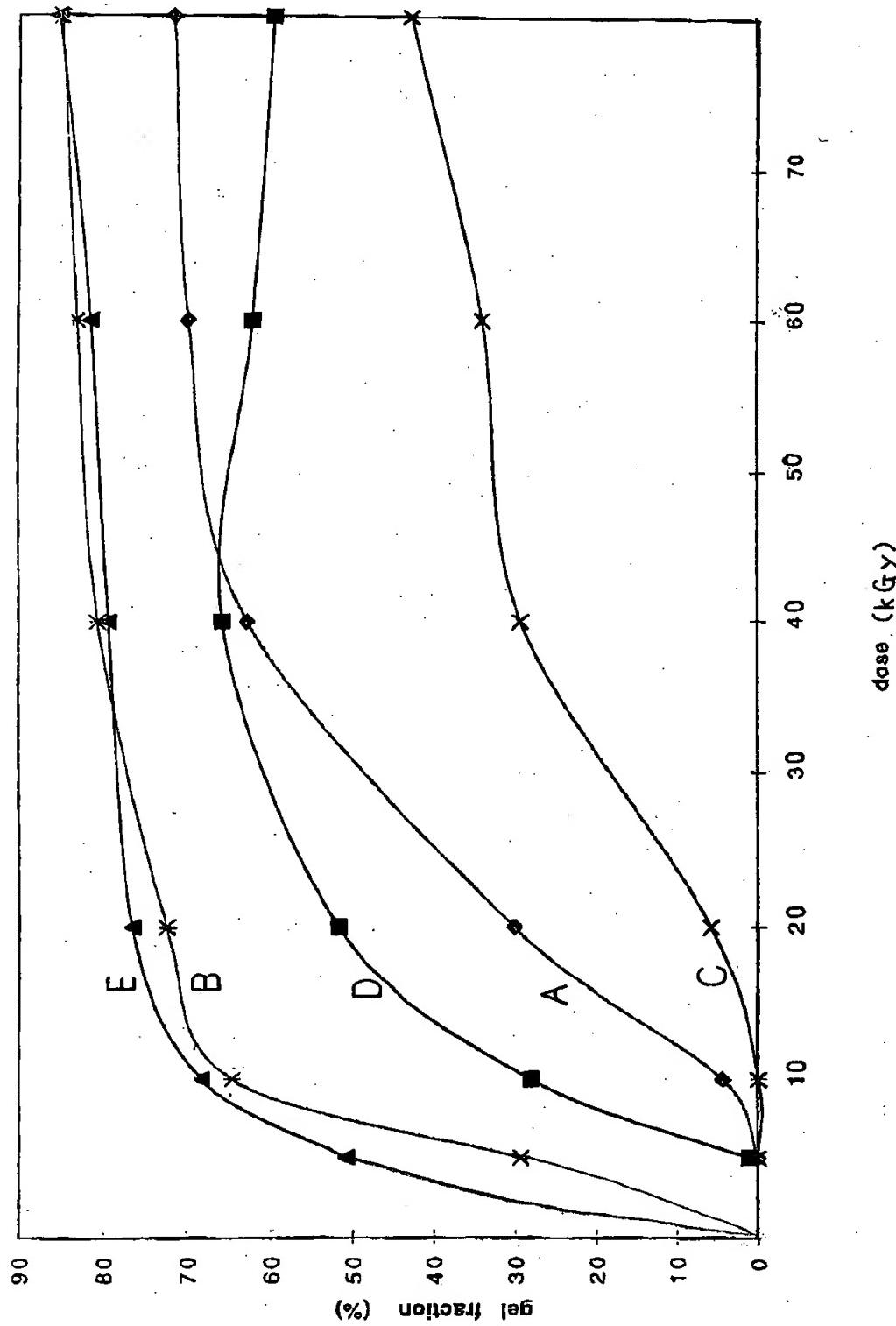
本発明の実施例6における照射線量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

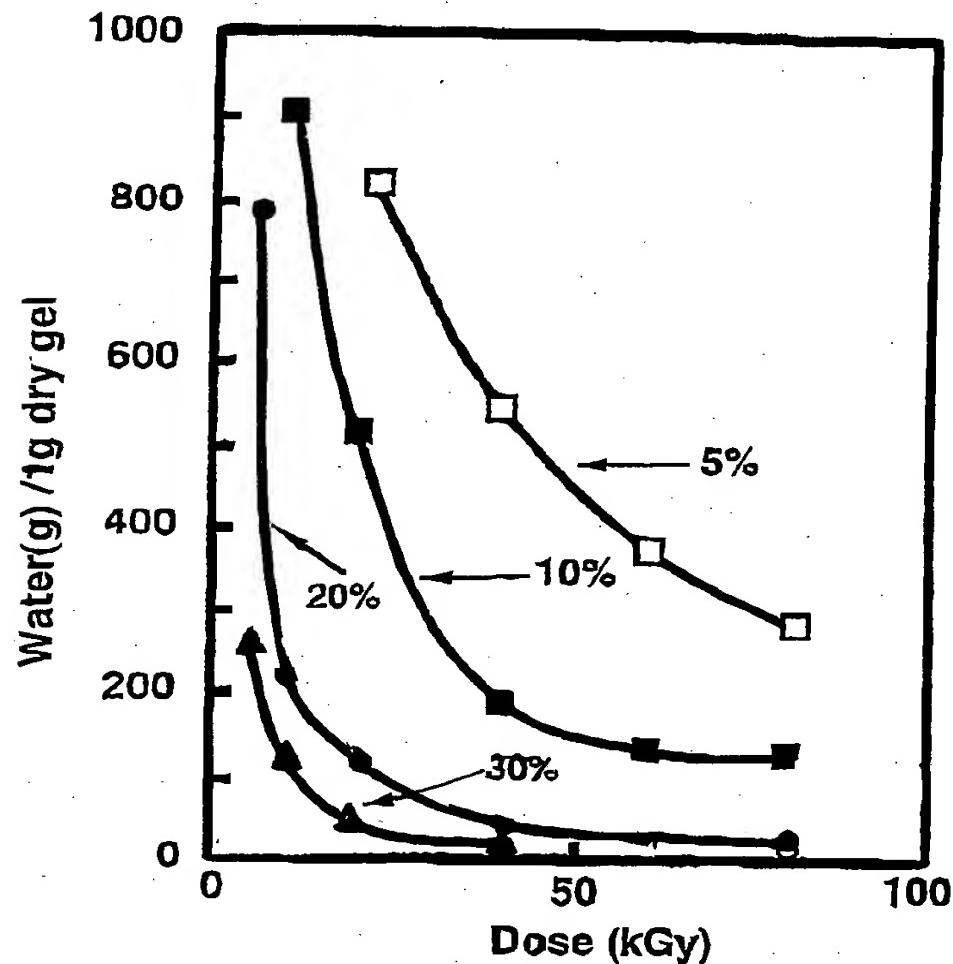
【図 1】



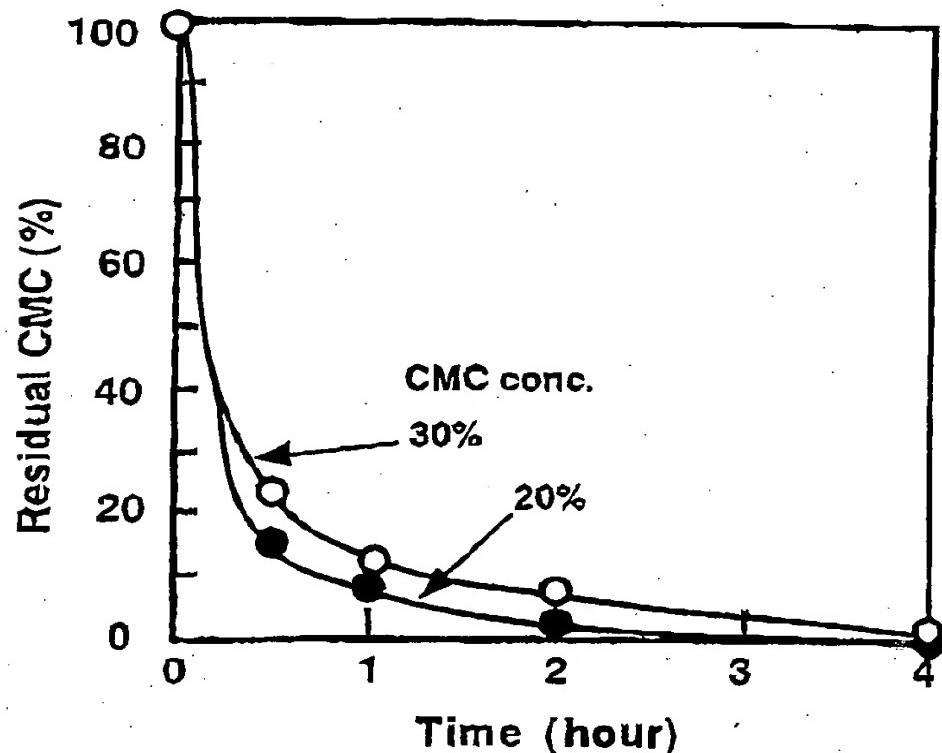
【図 2】



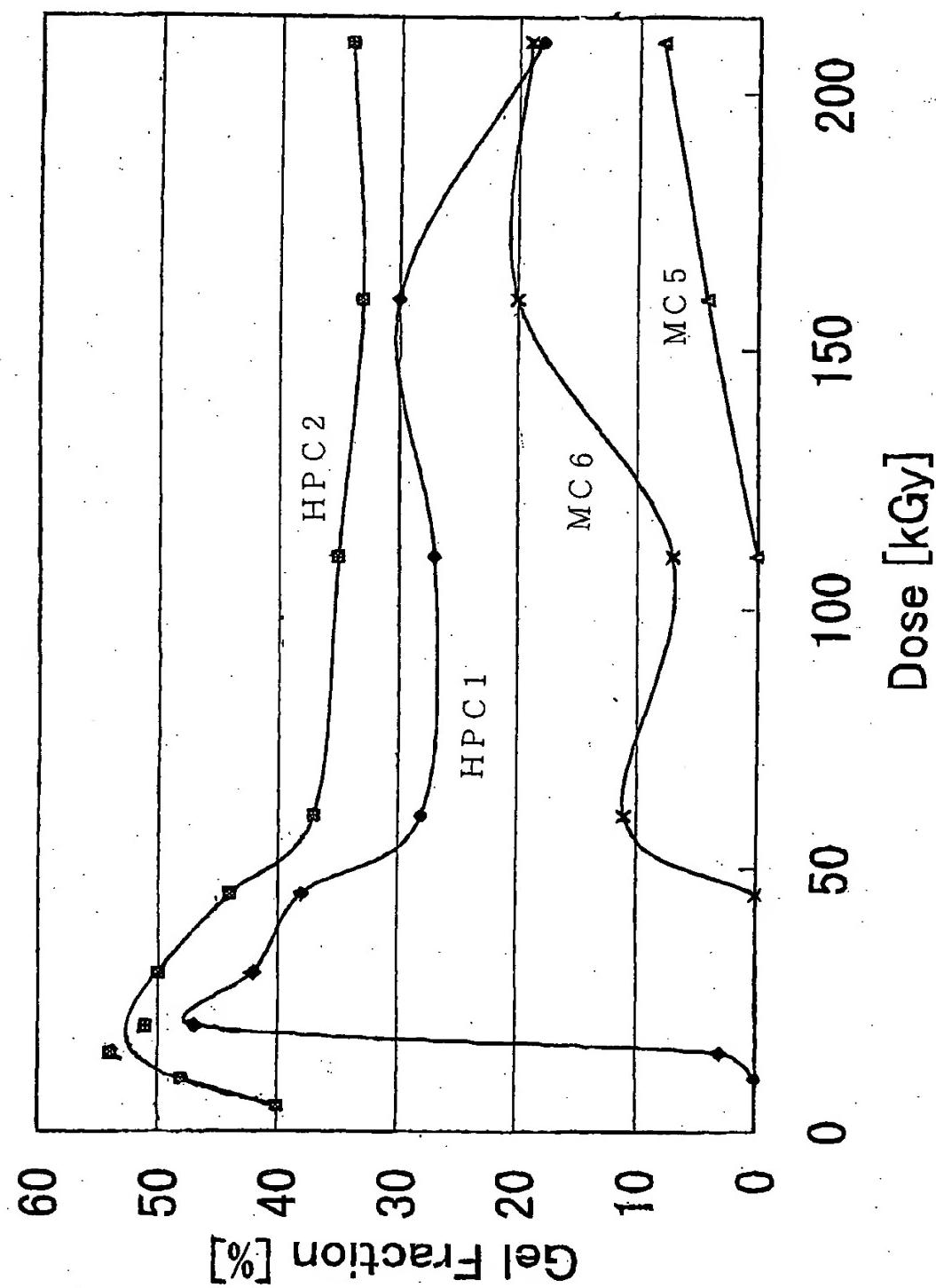
【図3】



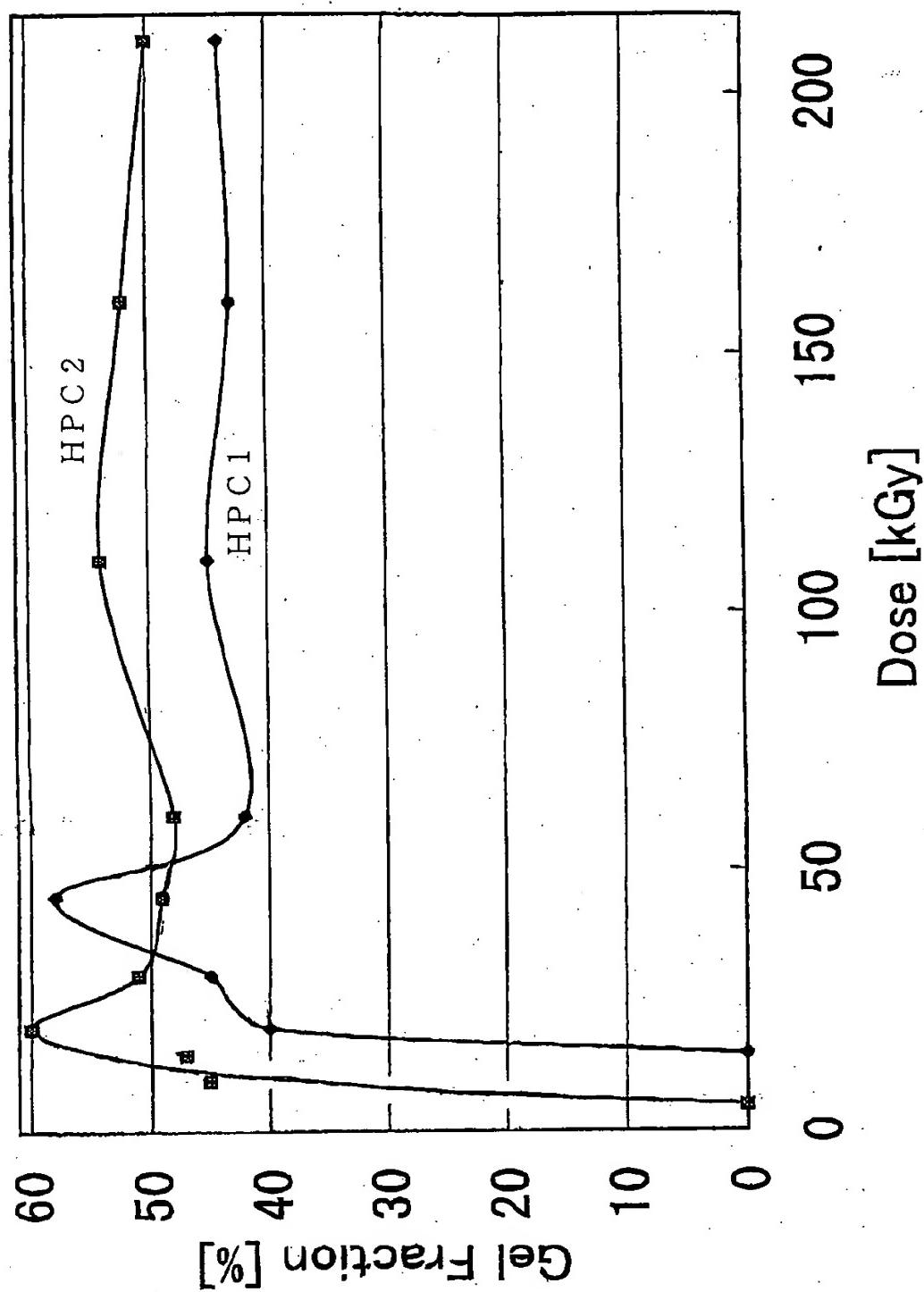
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自己架橋型のアルキルセルロース誘導体の放射線照射による製造方法、及び該製造方法により得られた自己架橋型アルキルセルロース誘導体、及び更には生分解性の自己架橋型アルキルセルロース誘導体、更には吸水性に優れた自己架橋型アルキルセルロース誘導体を提供する。

【解決手段】 カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の 20 重量% 水溶液に γ 線を 10 kGy 照射し、吸水性が高く、生分解性の自己架橋型カルボキシメチルセルロースが得られる。

【選択図】 なし

Translator's Declaration

I, Yoshikazu Miura c/o Miura & Associates of
Kurosusaido Kojimachi Bldg., 4, Kojimachi 5-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo, 102-0083 Japan, do hereby declare that I
am conversant with the Japanese and English language and I
further declare that the following translation made by me is
to the best of my knowledge and believe it is a true and correct
translation of JP 11-177517.

Signed this 2nd day of December, 2002

Yoshikazu Miura

[Document Name] Application for Patent

[Reference No.] 994049

[Filing Date] June 23, 1999

[Filed to] Commissioner, the Patent Office

[International Patent Classification]

C08B 11/00

C08J 3/24

[Inventor]

[Domicile or Residence] c/o Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment. 1233, Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken
[Name] Fumio YOSHII

[Inventor]

[Domicile or Residence] c/o Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment. 1233, Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken
[Name] Tamikazu KUME

[Inventor]

[Domicile or Residence] 1-323, Shinmatudominami, Matsudo-shi, Chiba-ken
[Name] Tadashi MURAKAMI

[Applicant for Patent]

[Discernment No.] 000004097

[Name] Japan Atomic Energy Research Institute

[Representative] Shohjiro MATSUURA

[Applicant for Patent]

[Discernment No.] 000002901

[Name] DAICEL CHEMICAL INDUSTRY, CO., LTD.

[Representative] Akio KOJIMA

[Agent]

[Discernment No.] 100090491

[Patent Attorney]

[Name] Yoshikazu MIURA

[Designation of Fees]

[Manner of Payment] Advance payment

[Advance Payment Register No.] 026033
[Amount Paid] 21000

[List of Submitted Materials]

[Name of Material]	Specification	1
[Name of Material]	Drawing(s)	1
[Name of Material]	Abstract	1
[General Power of Attorney No.]		9402017
[Proof Need or no]	Need	

[Name of Document] Specification

[Title of Invention] Self-Cross-Linking Alkyl Cellulose Derivative and Production Process Therefor

[Claims]

[Claim 1] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative, which comprises irradiating, with radioactive rays, a mixture of a starting alkyl cellulose derivative (the number of carbon atoms of the alkyl group is 1 to 3, the alkyl group may be substituted by a hydroxyl group or a carboxyl group) (100 parts by weight) and water (5-2,000 parts by weight).

[Claim 2] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 1, wherein the starting alkyl cellulose derivative is carboxyalkyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, or alkyl cellulose, having at least one hydroxyl group or carboxyl group per glucose unit; or a mixture of these celluloses.

[Claim 3] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 1, wherein 20% or more of the entirety of hydroxy groups and carboxyl groups of the starting alkyl cellulose derivative forms an

alkali metal salt, an ammonium salt, or an amine salt.

[Claim 4] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 1, wherein the starting alkyl cellulose derivative has an average polymerization degree of 10-2,000 and an average etherification degree of 0.5 or more.

[Claim 5] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 1, wherein the self-cross-linking alkyl cellulose derivative has a gel fraction of 0.1% or more.

[Claim 6] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 1, wherein the dose of radioactive rays is 0.1 kGy or more as reduced to γ -rays.

[Claim 7] A process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to any one of claims 1 through 6, wherein the produced alkyl cellulose derivative is further subjected to a drying step.

[Claim 8] A self-cross-linking alkyl cellulose derivative produced through a production process as recited in any one of claims 1 through 7.

[Claim 9] A self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 8, wherein, when the dried self-cross-linking alkyl cellulose derivative (0.2 g) is added to an aqueous acetic acid solution (buffer having a pH of 4.5) (10 ml) containing 0.5 wt.% of cellulase and the resultant solution is allowed to stand for eight hours, the

percent biodegradation of the derivative is 50% or more.

[Claim 10] A self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 8, wherein the amount of distilled water, which the self-cross-linking alkyl cellulose derivative absorbs, is 30 times or more the weight of the derivative.

[Claim 11] A self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to claim 8, wherein the resultant gel has a compressive strength of 100 g/cm² or more.

[DETAILED DESCRIPTION]

[0001]

[Industrial Field]

The present invention relates to a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative and a self-cross-linking alkyl cellulose derivative further exhibiting biodegradability which are produced by irradiating a mixture of an alkyl cellulose derivative and water with radioactive rays; and a novel self-cross-linking alkyl cellulose derivative produced through the above process.

[0002]

[Prior art]

Conventionally, carboxymethyl cellulose (CMC) or salts thereof are employed in the form of aqueous compositions such as paints, adhesives, coating agents, cataplasms, and soft cream; in ground-improving agents in the construction field; and in soil-improving agents, water retention agents, and coating agents in the agricultural and horticultural

fields.

Japanese Patent Application Laid-Open (*kokai*) No. 10-324701 discloses carboxypolysaccharides which are produced chemically through intramolecular or intermolecular self-cross-linking of hyaluronic acid, alginic acid, or CMC (the term "self-cross-linking" refers to cross-linking that proceeds in the absence of a cross-linking agent). According to the method described in this publication, carboxyl and hydroxyl groups of carboxypolysaccharides are subjected to intramolecular or intermolecular dehydration in the presence of a catalyst so as to form ester bonds, whereby self-cross-linking is achieved. This method does not employ radioactive rays to effect cross-linking, and therefore, the preparation of raw materials is complex, and a dehydration catalyst is necessary.

Japanese Patent Application Laid-Open (*kokai*) Nos. 8-89796 and 8-196901 disclose water-absorbable resins which are produced through chemical cross-linking of carboxyalkyl cellulose or carboxyalkyl starch with amino acids. The cross-linking process according to this publication does not employ radioactive rays, and has some disadvantages that the preparation of raw materials is complex and an expensive cross-linking agent is necessary.

In general, water-soluble polymers are cross-linked by use of a cross-linking agent or under irradiation with radioactive rays, and the resultant polymers are used as highly water-absorbable resins or gelation compounds (simply

referred to as "gel"). Particularly, polyacrylic acid is employed as absorbing agents in, for example, paper diapers. However, polyacrylic acid is not biodegradable to any significant extent and has, therefore, associated disposal problems. When such water-absorbable resins or gels are intended to be used in the construction field; i.e., outdoors, they must possess biodegradability after use.

CMC, which is a water-soluble polymer, is known to be biodegradable in the presence of an enzyme such as cellulase. However, when CMC alone is exposed to radioactive rays, CMC is decomposed prior to cross-linking thereof, and thus CMC is not effectively cross-linked through the irradiation.

Japanese Patent Publication (*kokoku*) No. 47-17965 discloses that CMC can be reacted with epichlorohydrin, to thereby produce a cross-linked product. However, the resultant product exhibits poor water-absorbability and raises problems in terms of safety.

[0003]

[Problems to be solved by the invention]

Accordingly, the present invention is directed to a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative through irradiation with radioactive rays; a self-cross-linking alkyl cellulose derivative, a self-cross-linking alkyl cellulose derivative exhibiting improved biodegradability, and a self-cross-linking alkyl cellulose derivative exhibiting excellent water-absorbability produced through the process.

[0004]

[Means to solve the Problem]

The present inventors have performed extensive studies, and have found that a self-cross-linking alkyl cellulose derivative can be easily produced by irradiating an aqueous solution of an alkyl cellulose derivative such as CMC with radioactive rays; and that a self-cross-linking alkyl cellulose derivative exhibiting biodegradability or excellent water-absorbability, or a self-cross-linking alkyl cellulose derivative exhibiting biodegradability and excellent water-absorbability can be produced by modifying the raw materials or irradiation conditions. The present invention has been accomplished on the basis of these findings.

[0005]

First of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative, which comprises irradiating, with radioactive rays, a mixture of an alkyl cellulose derivative serving as a starting material (hereinafter the derivative may be referred to simply as a "starting alkyl cellulose derivative") (the number of carbon atoms of the alkyl group is 1 to 3, the alkyl group may be substituted by a hydroxyl group or a carboxyl group) (100 parts by weight) and water (5-2,000 parts by weight).

Second of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative

according to first invention, wherein the starting alkyl cellulose derivative is carboxyalkyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, or alkyl cellulose, having at least one hydroxyl group or carboxyl group per glucose unit; or a mixture of these celluloses.

Third of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to first invention, wherein 20% or more of the entirety of hydroxy groups and carboxyl groups of the starting alkyl cellulose derivative forms an alkali metal salt, an ammonium salt, or an amine salt.

Fourth of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to first invention, wherein the starting alkyl cellulose derivative has an average polymerization degree of 10-2,000 and an average etherification degree of 0.5 or more.

Fifth of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to first invention, wherein the self-cross-linking alkyl cellulose derivative has a gel fraction of 0.1% or more.

Sixth of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to first invention, wherein the dose of radioactive rays is 0.1 kGy or more as reduced to γ -rays.

Seventh of the present invention provides a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative

according to any one of first invention through sixth invention, wherein the produced alkyl cellulose derivative is further subjected to a drying step.

Eighth of the present invention provides a self-cross-linking alkyl cellulose derivative produced through a production process as recited in any one of first invention through seventh invention.

Ninth of the present invention provides a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to eighth invention, wherein, when the dried self-cross-linking alkyl cellulose derivative (0.2 g) is added to an aqueous acetic acid solution (buffer having a pH of 4.5) (10 ml) containing 0.5 wt.% of cellulase and the resultant solution is allowed to stand for eight hours, the percent biodegradation of the derivative is 50% or more.

Tenth of the present invention provides a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to eighth invention, wherein the amount of distilled water, which the self-cross-linking alkyl cellulose derivative absorbs, is 30 times or more the weight of the derivative.

Eleventh of the present invention provides a self-cross-linking alkyl cellulose derivative according to invention eighth, wherein the resultant gel has a compressive strength of 100 g/cm² or more.

[0006]

[Embodiment of the invention]

In the present invention, the alkyl cellulose

derivative serving as a starting material is carboxyalkyl cellulose (A), hydroxyalkyl cellulose (B), alkyl cellulose (C), or a mixture of these celluloses. Each of these celluloses has at least one hydroxyl group or carboxyl group per glucose unit.

[0007]

Carboxyalkyl cellulose (A)

Carboxyalkyl cellulose (A) serving as a starting material in the present invention is produced by substituting the hydrogen atom of a hydroxyl group in a cellulose molecule by a carboxymethyl group, a carboxyethyl group, or a carboxypropyl group. Carboxyalkyl cellulose (A) is preferably carboxymethyl cellulose or carboxyethyl cellulose.

In the aforementioned carboxyalkyl cellulose, 20% or more, preferably 40% or more, of the entirety of carboxyl groups form an alkali metal salt, an ammonium salt, or an amine salt. Examples of alkali metal salts include a sodium salt, a potassium salt, and a lithium salt. Of these, a sodium salt is preferable.

When the percentage of carboxyl groups which constitute the salt is less than 20%, the cellulose is difficult to be uniformly mixed with water or solved in water. The upper limit for the percentage of carboxyl groups which form the salt is not particularly limited, and may be as high as 100%.

[0008]

Hydroxyalkyl cellulose (B)

Hydroxyalkyl cellulose (B) serving as a starting material in the present invention is produced by reacting the hydrogen atom of a hydroxyl group in a cellulose molecule with, for example, ethylene oxide or propylene oxide. Therefore, the hydrogen atom is substituted by a hydroxyethyl group (-C₂H₄OH), a hydroxyisopropyl group (-C₃H₆OH), or a hydroxy-n-propyl group (-C₃H₆OH); or by a polyoxyalkylene ether-substituted group which is formed by reacting thus obtained terminal hydroxyl group with 1 to 10 molecules of ethylene oxide or propylene oxide. Hydroxyalkyl cellulose (B) is preferably hydroxyethyl cellulose or hydroxypropyl cellulose.

In the hydroxyalkyl cellulose (B), 20% or more, preferably 40% or more, more preferably 50% or more of the hydroxy groups form an alkali metal salt. The alkali metal salt is, for example, sodium salt, potassium salt, lithium salt and so on, and preferably sodium salt.

When a salt forming ratio is less than the above ratio, it is apt to be difficult to form a homogeneous mixture with water or aqueous solution. There is no limitation to the upper limit of the salt forming ratio, it may be 100%.

[0009]

Alkyl cellulose (C)

Alkyl cellulose (C) serving as a starting material in the present invention is produced by partially substituting hydrogen atoms of hydroxyl groups in a cellulose molecule

with a methyl group, an ethyl group, or a propyl group. Alkyl cellulose (C) is preferably methyl cellulose.

The degree of alkyletherification of the aforementioned alkyl cellulose is 66% or less, preferably 50% or less, more preferably 33% or less.

In alkyl cellulose (C) serving as a starting material, 40% or more, preferably 50% or more of the resultant hydroxy groups form an alkali metal salt. The alkali metal salt is, for example, sodium salt, potassium salt, lithium salt and so on, and preferably sodium salt.

When a salt forming ratio is less than the above ratio, it is apt to be difficult to form a homogeneous mixture with water or aqueous solution. There is no limitation to the upper limit of the salt forming ratio, it may be 100%.

[0010]

The average polymerization degree of the aforementioned alkyl cellulose derivative is not particularly limited, but in practice, the degree is about 10-2,000, preferably about 50-1,000, more preferably about 200-800.

[0011]

The average etherification degree (i.e., the degree to which the hydrogen atom of a hydroxyl group on cellulose is substituted by a carboxyalkyl group, a hydroxyalkyl group, or an alkyl group) of the alkyl cellulose derivative is 0.5 or more, preferably 0.8 or more, more preferably 1.1 or more. The upper limit is 3.

When the average etherification degree is less than 0.5, satisfactory cross-linking does not result.

[0012]

The alkyl cellulose derivative serving as a starting material in the present invention may be a product produced through a known process, and particularly, commercially available products may be used.

[0013]

Carboxyalkyl cellulose can be produced through a variety of processes, such as a slurry process (high concentration solution process) or a kneader process (low concentration solution process), which are conventionally employed. For example, carboxyalkyl cellulose can be produced through a process including a mercerization step and a carboxylation step. In the mercerization step, cellulose is reacted with an alkali, to thereby form alkali cellulose. In the carboxylation step, the alkali cellulose resulting from the mercerization step is reacted with monochloroacetic acid, to thereby produce carboxymethyl cellulose; or the alkali cellulose is reacted with an acrylate, and then the resultant ester is subjected to hydrolysis, to thereby produce carboxyethyl cellulose.

[0014]

Hydroxyalkyl cellulose is produced by reacting a hydroxyl group of cellulose with alkylene oxide. For example, hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose are produced by reacting hydroxyl groups of cellulose with

ethylene oxide and propylene oxide, respectively. Such hydroxyalkyl cellulose may further be reacted with alkylene oxide. For example, ethylhydroxyethyl cellulose is produced by reacting hydroxyethyl cellulose with ethylene oxide.

[0015]

Alkyl cellulose can be produced through the reaction between alkali cellulose and alkyl chloride or dialkyl sulfate. For example, methyl cellulose is produced through the reaction between alkali cellulose and methyl chloride or dimethyl sulfate; and ethyl cellulose is produced through the reaction between alkali cellulose and ethyl chloride or diethyl sulfate.

[0016]

Cellulose obtained from a variety of materials such as wood pulp and linter pulp may be employed. The alkali may be an alkali metal such as lithium, potassium, or sodium; ammonia; or amine. Of these, sodium is usually employed in the form of hydroxide or aqueous solution.

The amount of alkali (e.g., sodium hydroxide) which is employed in the mercerization step is usually about 30-80 parts by weight, preferably about 40-75 parts by weight, on the basis of 100 parts by weight of cellulose. The amount of alkali (e.g., sodium hydroxide) which is employed in the slurry process is usually 35-70 parts by weight, preferably about 45-65 parts by weight, on the basis of 100 parts by weight of cellulose. In order to carry out mercerization, cellulose is employed usually in an amount of about 1-7 wt.%

and about 10-25 wt.%, in the slurry process and the kneader process, respectively. The amount of alkali employed in the mercerization step in the slurry process differs from the amount of alkali employed in the mercerization step in the kneader process. In the slurry process, mercerization may be carried out in an aqueous medium containing an alkali in an amount of about 1-10 wt.%. In the kneader process, mercerization may be carried out in an aqueous medium containing an alkali in an amount of about 2-15 wt.%.

Mercerization may be carried out in the presence of an appropriate solvent. Examples of such solvents include water; alcohols such as ethanol and isopropanol; ketones such as acetone; and cellosolves such as methyl cellosolve and ethyl cellosolve.

The thus-produced carboxyalkyl cellulose can be purified through moisture-evaporation, washing, and then drying. If necessary, after the reaction is complete, the carboxyalkyl cellulose may be treated with a peroxide such as hydrogen peroxide or peracetic acid to control the viscosity.

[0017]

In the present invention, a mixture of a starting alkyl cellulose derivative and water—in which the amount of water is 5-2,000 parts by weight on the basis of 100 parts by weight of the alkyl cellulose derivative—is irradiated with radioactive rays.

As described above, when a starting alkyl cellulose

derivative such as CMC is irradiated with radioactive rays, decomposition of the derivative precedes cross-linking thereof. However, in the presence of water, hydroxy radicals are generated through the irradiation, and cross-linking of the derivative proceeds through the intervention of the hydroxy radicals.

A mixture of the alkyl cellulose derivative and water may assume a form such that the derivative contains water absorbed in its structure, giving rise to a paste or an aqueous solution. Preferably, the alkyl cellulose derivative and water are uniformly mixed.

When the amount of water falls below the above range, the degree of decomposition of the starting alkyl cellulose derivative increases, whereas when the amount of water is in excess of the above range, it is difficult for the derivative to undergo cross-linking.

[0018]

Examples of water employed in the present invention include city water, industrial water, degassed water, deionized water, gel-filtered water, and distilled water. Preferably, water not containing oxygen or ions is employed.

[0019]

Examples of the types of radioactive rays employed for irradiation in the present invention include α -rays, β -rays, γ -rays, X-rays, electron beams, and UV-rays. Of these, X-rays, electron beams, or γ -rays from cobalt 60 are preferable. Particularly, irradiation with γ -rays or

irradiation with electron beams by use of an electron accelerator can be effectively employed for the formation of a cross-linking structure.

[0020]

In the present invention, the dose of radioactive rays varies between whether enhancement of water absorbability is intended or enhancement of gel strength is intended. Also, the dose varies in relation to the mixing ratio of the starting alkyl cellulose derivative and water.

In order to enhance water absorbability, the dose of radioactive rays is 0.1-50 kGy, preferably 0.3-20 kGy, more preferably 0.5-10 kGy, as reduced to γ -rays. When the dose falls below the above range, cross-linking of the starting alkyl cellulose derivative does not proceed, and thus the water-absorbability of the resultant resin is unsatisfactory. In contrast, when the dose is in excess of the above range, cross-linking of the derivative is excessive, and thus the water-absorbability of the resultant resin is unsatisfactory.

In order to obtain a high strength of the gel, the dose of radioactive rays is 20-300 kGy, preferably 30-200 kGy, and more preferably 50-100 kGy, as reduced to γ -rays. When the dose falls below the above range, the strength of the resultant gel, particularly compressive strength decreases. In contrast, when the dose is in excess of the above range, production costs increase.

[0021]

When the alkyl cellulose derivative is irradiated with

radioactive rays in the absence of oxygen, the derivative can be cross-linked effectively (i.e., at a low irradiation dose). This is because, when irradiation is carried out in the presence of oxygen, the extent of oxidative decomposition of the derivative increases.

[0022]

In order to enhance water absorbability, the gel fraction of the above-produced self-cross-linking alkyl cellulose derivative is 0.1-50%, preferably 0.5-40%, more preferably 1-30%. When the gel fraction of the self-cross-linking alkyl cellulose derivative falls below the above range, cross-linking of the derivative is unsatisfactory. In contrast, when the gel fraction is in excess of the above range, cross-linking of the derivative is excessive, and thus the water-absorbability of the resultant resin is unsatisfactory.

In order to obtain a high strength of the gel, the gel fraction of the self-cross-linking alkyl cellulose derivative is 30% or more, preferably 50% or more, more preferably 60% or more. The upper limit of the gel fraction is 100%. When the gel fraction of the derivative falls below the above range, the strength of the resultant gel is unsatisfactory.

[0023]

The gel fraction is obtained through the following procedure: the self-cross-linking alkyl cellulose derivative is soaked in a large amount of distilled water (e.g., the

amount is 10-100 times that of the derivative) for 48 hours; the resultant derivative is subjected to filtration through use of a 20-mesh stainless steel sieve; and the ratio of the insoluble derivative remaining on the sieve is obtained as the gel fraction of the derivative. The gel fraction is obtained from the following formula:

$$\text{Gel fraction (\%)} = (W_2/W_1) \times 100$$

(wherein W_1 represents the weight of the dried starting alkyl cellulose derivative employed, and W_2 represents the weight of the dried insoluble derivative after filtration of the cross-linked derivative).

[0024]

The biodegradability of the above-produced self-cross-linking alkyl cellulose derivative is measured through the following procedure.

The self-cross-linking alkyl cellulose derivative produced through irradiation with radioactive rays is dried, and the dried derivative (0.2 g) is added to an aqueous acetic acid solution (buffer having a pH of 4.5) (10 ml) containing 0.5 wt.% of cellulase, which is an enzyme employed for testing biodegradability. The resultant solution is allowed to stand at 40°C for 0 to 8 hours, to thereby permit biodegradation of the derivative. The elapsed time and the percentage of the remaining self-cross-linking alkyl cellulose derivative are measured. The biodegradation (%) is obtained by subtracting the percentage of the remaining derivative from 100%.

In order to enhance water absorbability, the percent biodegradation of the self-cross-linking alkyl cellulose derivative during the above-mentioned period of time is 50% or more, preferably 70% or more, more preferably 80% or more. The time necessary to biodegrade the derivative to 100% is controlled by determining the degrees of etherification or cross-linking.

In order to obtain a high strength of the gel, the percent biodegradation of the self-cross-linking alkyl cellulose derivative at eight hours is 40% or more, preferably 50% or more, more preferably 60% or more. The time necessary to biodegrade the derivative to 100% is controlled by determining the degree of etherification or cross-linking.

[0025]

In the present invention, the self-cross-linking alkyl cellulose derivative irradiated with radioactive rays may be dried, and employed in the form of a solid or powder.

The method for drying the self-cross-linking alkyl cellulose derivative is not particularly limited, and the derivative may be dried by means of a known method, for example, through heating or vacuuming, to thereby control the moisture in the derivative to a desired level.

[0026]

The water absorption ratio of the self-cross-linking alkyl cellulose derivative of the present invention is represented by the amount of distilled water which 1 g of

the dried self-cross-linking alkyl cellulose derivative (gel) absorbs. The water absorption ratio varies with the degree of gelation of the derivative, and the ratio is 30 g-1000 g/g-dried gel, preferably 100 g/g-dried gel or more, more preferably 200 g/g-dried gel or more.

[0027]

The self-cross-linking alkyl cellulose derivative of the present invention exhibits water-absorbability, high gel strength, and/or biodegradability, in addition to the characteristics of the starting alkyl cellulose derivative. Therefore, the derivative can be employed for a variety of uses described in general publications or publications described in the "Background Art" of the present specification. In addition, the aforementioned characteristics allow the derivative to be used in products that must demonstrate a higher level of performance and in water absorption polymers such as for diapers or sanitary napkins.

[0028]

[Examples]

Examples

The present invention will next be described in more detail by way of Examples, which should not be construed as limiting the invention thereto.

Starting carboxyalkyl celluloses (product of Daicel Chem. Ind., Ltd.) employed in the Examples are as follows.

A: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 73

(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 1.27

B: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 161
(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 2.21

C: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 168
(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 0.86

D: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 250
(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 1.29

E: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 3670
(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 1.22

F: CMC, viscosity of 10 wt.% aqueous solution: 244
(mPa·s) at 20°C, average etherification degree: 1.32

G: carboxyethyl cellulose, viscosity of 10 wt.%
aqueous solution: 200 (mPa·s) at 20°C, average
etherification degree: 1.32

HPC1: hydroxypropyl cellulose, viscosity of 2 wt.%
aqueous solution: 150-400 (mPa·s) at 20°C

HPC2: hydroxypropyl cellulose, viscosity of 2 wt.%
aqueous solution: 1,000-4,000 (mPa·s) at 20°C

MC5: methyl cellulose, viscosity of 2 wt.% aqueous
solution: 20-30 (mPa·s) at 20°C

MC6: methyl cellulose, viscosity of 2 wt.% aqueous
solution: 6,000-9,000 (mPa·s) at 20°C

[0029]

(Example 1)

Aqueous solutions each containing starting material F
in an amount of 5, 10, 20, or 30 wt.% were irradiated with
 γ -rays.

The results are shown in Fig. 1. The x-axis of the graph shown in Fig. 1 represents the dose of γ -rays (unit: kGy), and the y-axis represents the gel fraction (wt.%) of CMC after irradiation.

[0030]

(Example 2)

Aqueous solutions each containing one of starting materials A through E in an amount of 20 wt.% were irradiated with γ -rays.

The results are shown in Fig. 2. The x-axis of the graph shown in Fig. 2 represents the dose of γ -rays (unit: kGy), and the y-axis represents the gel fraction (wt.%) of CMC after irradiation.

[0031]

(Example 3)

Aqueous solutions each containing starting material F in an amount of 5, 10, 20, or 30 wt.% were irradiated with γ -rays. After completion of irradiation, the resultant CMC was dried, and the water absorption of the dried CMC was measured.

The results are shown in Fig. 3. The x-axis of the graph shown in Fig. 3 represents the dose of γ -rays (unit: kGy), and the y-axis represents the amount of water (g) absorbed in 1 g of the dried gel of the irradiated CMC.

[0032]

(Example 4)

Aqueous solutions each containing starting material F

in an amount of 20 or 30 wt.% were irradiated with γ -rays of 20 kGy.

After completion of irradiation, the respective CMC solutions were subjected to biodegradation by use of cellulase. The percent biodegradation of each of the CMC solutions is shown in Fig. 4. The x-axis of the graph shown in Fig. 4 represents the biodegradation time (hours), and the y-axis represents the remaining CMC (%). The percent biodegradation is obtained by subtracting the remaining CMC (%) from 100%.

[0033]

(Example 5)

An aqueous solution of starting material G in an amount of 20 wt.% was irradiated with γ -rays.

Similar to the case of Example 1, the gel fraction of the resultant product increases as the dose of γ -rays increases.

[0034]

(Example 6)

Aqueous solutions each containing HPC1, HPC2, MC5, or MC6 in an amount of 30 wt.% were irradiated with γ -rays.

The results are shown in Fig. 5. The x-axis of the graph shown in Fig. 5 represents the dose of γ -rays (unit: kGy), and the y-axis represents the gel fraction (wt.%) of HPC1, HPC2, MC5, and MC6 after irradiation.

As is apparent from Fig. 5, each of HPC1 and HPC2 exhibits a peak of the gel fraction when the dose of γ -rays

is 10-40 kGy, demonstrating achievement of satisfactory cross-linking.

In the meantime, MC6 is cross-linked when the dose of γ -rays is high, and MC5, which has a low polymerization degree, is cross-linked when the dose is higher.

[0035]

(Example 7)

Aqueous solutions each containing HPC1 or HPC2 in an amount of 40 wt.% were irradiated with γ -rays.

The results are shown in Fig. 6. The x-axis of the graph shown in Fig. 6 represents the dose of γ -rays (unit: kGy), and the y-axis represents the gel fraction (wt.%) of HPC1 and HPC2 after irradiation.

As is apparent from Fig. 6, the degree of cross-linking of the aqueous solution containing HPC in an amount of 40 wt.% is higher than that of the aqueous solution containing each of HPC in an amount of 30 wt.%.

[0036]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, a self-cross-linking alkyl cellulose derivative is produced.

A water-absorbable resin or a gel of high strength can be produced depending on the type of starting alkyl cellulose derivative, the percentage of water during irradiation, or the dose of radioactive rays. In addition, by modifying such conditions, a biodegradable self-cross-linking alkyl cellulose derivative is produced.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

Fig. 1 is a graph obtained from the results of Example 1 and showing the relation between the irradiation dose and the gel fraction;

Fig. 2 is a graph obtained from the results of Example 2 and showing the relation between the irradiation dose and the gel fraction;

Fig. 3 is a graph obtained from the results of Example 3 and showing the relation between the irradiation dose and water absorption of dried products;

Fig. 4 is a graph obtained from the results of Example 4 and showing changes over time in percent biodegradation;

Fig. 5 is a graph obtained from the results of Example 6 and showing the relation between the irradiation dose and the gel fraction; and

Fig. 6 is a graph obtained from the results of Example 7 and showing the relation between the irradiation dose and the gel fraction.

[Name of Document] Abstract

[Abstract]

[Problems to be solved] To provide a process for producing a self-cross-linking alkyl cellulose derivative by use of radioactive ray irradiation, the self-cross-linking alkyl cellulose derivative obtained by the above process, a biodegradable self-cross-linking alkyl cellulose derivative,

and a self-cross-linking alkyl cellulose derivative excellent in water-absorbability.

[Means to solve the problem] To a 20 wt% solution of a carboxymethyl cellulose 10 kGy of γ -rays is irradiated, and a self-cross-linking alkyl cellulose derivative having a biodegradability and excellent water-absorbability is obtained.

[Chosen drawing] None.